

- [4] *H. R. Kiefer, J. Lindstrom, E. S. Lennox & S. J. Singer*, Proc. nat. Acad. Sci. U.S. 67, 1688 (1970).
[5] *F. Bergel & J. A. Stock*, J. chem. Soc. 1959, 90.
[6] *D. F. Elliott & D. W. Russell*, Biochem. J. 66, 49P (1957); *M. Rothe & F. Kunitz*, Liebigs Ann. Chem. 609, 88 (1957); *M. Bodanszky & V. du Vigneaud*, J. Amer. chem. Soc. 81, 5688 (1959).
[7] *R. Schwyzer & U. Ludescher*, Biochemistry 7, 2514, 2519 (1968).
[8] *E. Schnabel*, Liebigs Ann. Chem. 702, 188 (1967).
[9] *G. H. L. Nefkens, G. I. Tesser & R. J. F. Nivard*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 79, 688 (1960).

145. Etude de composés d'addition d'acides de Lewis, XXXIV [1]

Composés d'addition de benzoquinone-1,4 avec TiCl_4

par **R. Giallonardo** et **Bernard-P. Susz**

Institut de Chimie Physique de l'Université de Genève

(14 V 71)

Summary. The adduct 1,4-benzoquinone· TiCl_4 has been prepared in CH_2Cl_2 solution at about -60° . Its IR. spectrum has been recorded at the same temperature. The experimental study of the vibrational frequencies has been completed by the calculation of the fundamental vibrations in the molecular plane, using *Wilson's* FG method, with slightly simplified models of 1,4-benzoquinone· TiCl_4 (13 masses) and 1,4-benzoquinone· 2TiCl_4 (14 masses); analysis by use of internal and symmetry coordinates. An assignment of most of the observed bands is proposed and the conclusion is reached that the complex, when solid, is (1,4-benzoquinone· TiCl_4)_n.

The force constants $F(\text{C}=\text{O})$ are $9,85 \cdot 10^6$ dyne/cm for the quinone and $8,8 \cdot 10^5$ dyne/cm for the disturbed carbonyl bond of the polymerized complex in the model proposed.

At ordinary temperature in benzene solution of the components the adduct 1,4-benzoquinone· TiCl_4 ·benzene precipitated; with the help of the models, the fundamental vibrations of its IR. spectrum have been assigned.

1. Introduction. – Les recherches sur les composés d'addition entreprises dans notre laboratoire ont porté jusqu'à présent sur une série d'acides de Lewis et sur des donneurs électroniques possédant un groupe carbonyle: cétones, esters, acides et chlorures d'acides, aldéhydes [1] à [5].

Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement du groupe quinonique avec le tétrachlorure de titane. TiCl_4 a été choisi à cause de l'effet assez marqué qu'il était susceptible de provoquer sur la répartition électronique de la liaison carbonyle et sur le nombre d'onde $\omega(\text{C}=\text{O})$ associé à la présence du groupe carbonyle. La benzoquinone-1,4, qui a fait l'objet de plusieurs études spectroscopiques infrarouges et *Raman*, a été utilisé comme base de Lewis.

La littérature, à notre connaissance, est très pauvre en ce qui concerne les composés d'addition de la benzoquinone-1,4 avec des acides de Lewis. *Klages* et collaborateurs [6] ont préparé (solvant: CH_2Cl_2) les composés benzoquinone-1,4· 2SbCl_5 et benzoquinone-1,4· SbCl_5 . Ce sont des solides rouges qui, à l'abri de l'humidité et au dessous de -50° , sont stables un certain temps mais qui se décomposent rapidement en quelques minutes à la température ordinaire avec dégagement de HCl et noircissement du résidu. D'après *Soumarokova* et collaborateurs [7] la benzoquinone forme en solution benzénique avec TiCl_4 à température ordinaire un précipité rouge foncé qui aurait la composition benzoquinone-1,4· TiCl_4 . Ces mêmes auteurs ont préparé

dans le même solvant un complexe avec SnCl_4 auquel ils attribuent la composition benzoquinone-1,4 · SnCl_4 , alors que Meyer [8] a isolé, dans des conditions identiques, le composé benzoquinone-1,4 · SnCl_4 · benzène. Le composé benzoquinone-1,4 · Al_2Br_6 · $2\text{C}_6\text{H}_6$ a été signalé par Kohler [9].

Aucune étude spectrophotométrique de ces complexes n'avait été faite.

2. Partie expérimentale. – 2.1. *Produits utilisés.* Benzoquinone-1,4, *Fluka purum*, resublimée sous pression réduite, F. 115°. – Chlorure de méthylène, *Fluka purum*, redistillé sur P_2O_5 , Eb. 38°. Benzène, *Fluka*, pour spectroscopie ultraviolette. – Tétrachlorure de titane, *Fluka purum*, Eb. 32–35°.

2.2. *Préparation des composés d'addition.* Toutes les manipulations ont été effectuées dans une cage à gants dont l'air a été desséché par circulation forcée à travers une tour remplie de silicagel, et par P_2O_5 contenu dans une capsule.

2.2.1. *Formation du complexe de TiCl_4 dans le chlorure de méthylène.* Nos essais ont confirmé que le composé d'addition doit être préparé et conservé à basse température et à l'abri de l'humidité.

Préparation: Une solution de benzoquinone-1,4 (BQ-1,4) dans le chlorure de méthylène (F. –96,7°) est refroidie par un mélange glace sèche-éthanol (–60°). L'addition, goutte à goutte, d'une solution de TiCl_4 dans CH_2Cl_2 , également refroidie (–50 à –60°), provoque l'apparition immédiate d'un précipité très fin, d'un jaune intense. Par filtration et séchage sous vide, toujours à –60°, on obtient un solide jaune d'or qu'on peut conserver à –60° à l'abri de l'humidité, mais qui se décompose rapidement à partir de –40° en dégageant du gaz chlorhydrique et en laissant un résidu brun-noir.

2.2.2. *Formation du complexe de TiCl_4 en solution benzénique.* Le complexe BQ-1,4 · TiCl_4 , décrit comme stable dans les conditions ordinaires, a été isolé par Soumarokova et coll. [7] à partir d'une solution benzénique. La coloration de ce complexe étant, en outre, différente du nôtre, nous avons repris l'étude du composé d'addition obtenu en solution benzénique.

Préparation: A une solution benzénique de la quinone on ajoute goutte à goutte 2 équivalents moléculaires de TiCl_4 également en solution benzénique. Le précipité rouge-brun qui apparaît immédiatement est filtré et séché sous pression réduite et à l'abri de l'humidité. On recueille un solide rouge-brun, stable à température ordinaire.

2.3. *Composition et propriétés physiques des composés étudiés* (voir tableau 1).

Tableau 1. *Analyse élémentaire et propriétés physiques des composés d'addition obtenus*

Composés d'addition	Analyse élémentaire				Propriétés physiques	
		% C	% H	% Cl		% Ti
BQ-1,4 · TiCl_4	Calc.	24,17	1,343	47,61	16,08	jaune d'or déc. –40°
	Trouv.	23,76	1,50	48,63	16,4	
BQ-1,4 · TiCl_4 · benzène	Calc.	38,34	2,413	37,73	12,74	rouge-brun
	Trouv.	38,06	2,63	37,98	12,95	

Procédés de dosages: BQ-1,4 · TiCl_4 : une prise prélevée sous atmosphère d'azote sec, à –60°, est introduite, dans la cage à gants, dans un tube taré à fermeture hermétique préalablement refroidi. Les pesées se font à la température ordinaire.

Le carbone et l'hydrogène ont été dosés¹⁾ selon Pregl. Le chlore et le titane ont été dosés, dans le complexe BQ-1,4 · TiCl_4 par gravimétrie microanalytique, et dans le complexe BQ-1,4 · TiCl_4 · C_6H_6 respectivement par potentiométrie argentométrique et par gravimétrie de TiO_2 .

2.4. *Spectrométrie infrarouge.* Spectromètre Perkin-Elmer 521 à réseaux optiques; la quinone a été examinée en pastille de KBr; le complexe BQ-1,4 · TiCl_4 · C_6H_6 , en dispersion dans le nujol ou l'hostafon (polytrifluorochloroéthylène) les fenêtres des cellules étant en KBr ou BrCs. Le spectro-

¹⁾ Dosages exécutés par le Dr K. Eder, que nous tenons à remercier.

gramme de $BQ-1,4 \cdot TiCl_4$ a été enregistré à l'aide d'une cellule pour basses températures, refroidie par le mélange acétone- CO_2 , et comportant les mêmes fenêtres.

3. Interprétation des spectres d'absorption infrarouge (figure 1).

3.1. *Benzoquinone-1,4*. L'attribution complète des vibrations actives en IR. de la benzoquinone-1,4 a été tentée par *Anno & Sadó* [10], *Davies & Prichard* [11]. *Charney & Becker* [12] se basant sur le spectre *Raman* de la quinone étudié par *Stammreich & Sans* [13] (en solution dans CCl_4) complétèrent cette attribution, tandis que *Anno* [14], ainsi que *Deschamps* et coll. [15], présentèrent une analyse en coordonnées normales

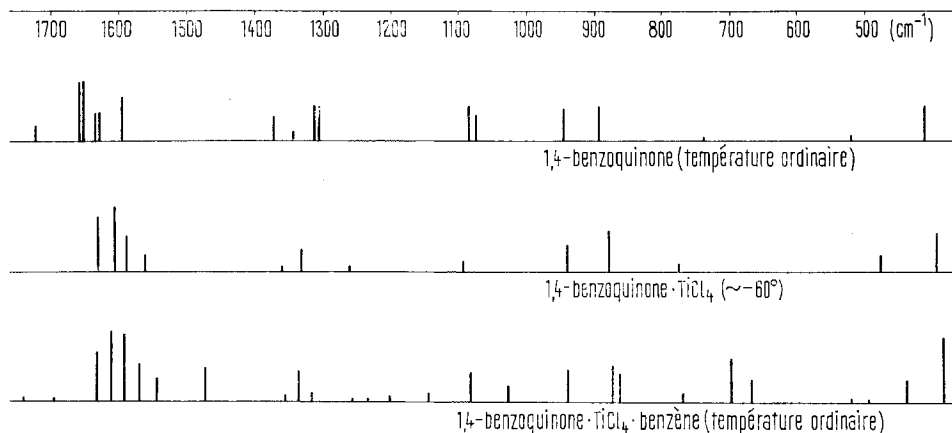


Fig. 1. Spectres infrarouges de la benzoquinone-1,4 et de ses composés d'addition avec $TiCl_4$ (schémas de *Kohtrausch*)

des vibrations fondamentales de la benzoquinone-1,4. Le spectre *Raman* de la benzoquinone-1,4 solide fut enregistré par *Stenman* [16] et par *Deschamps* et coll. [15].

La présence d'une structure complexe dans la région associée à la vibration carbonyle de la benzoquinone-1,4 a été signalée par *Josien & Deschamps* [17], *Lee & Wilmshurst* [18], *Cosgrove* et coll. [19].

Anno & Sadó [10], *Bagli* [20], *Brown* [21], ont suggéré que le double maximum de la bande carbonyle (1667 et 1656 cm^{-1}) dans CS_2 pouvait être provoqué par une résonance de *Fermi* entre la vibration C=O fondamentale et une bande de combinaison.

Becker, Ziffer & Charney [22] étudièrent les spectres IR. de dérivés isotopiques de la benzoquinone-1,4. Dans les dérivés contenant ^{18}O dans lesquels la fréquence de la vibration de valence C=O est déplacée, une seule bande apparaît, confirmant ainsi la présence d'une résonance de *Fermi*.

Charney & Becker [12] attribuent le doublet 1656 et 1668 cm^{-1} (dans CCl_4) à une résonance de *Fermi* entre la vibration de valence C=O fondamentale (B_{1u} , 1666 cm^{-1}) et une bande de combinaison: $600 (B_{3g}) + 1066 (B_{2u}) = 1666 (B_{1u})$.

Dans le spectre de la benzoquinone-1,4 solide, le double maximum de la bande carbonyle se situe à $1662-1653\text{ cm}^{-1}$. En nous basant sur le spectre *Raman* décrit par *Deschamps* et coll. et sur nos résultats (tableau 8), cette bande de combinaison deviendrait $600 (B_{3g}) + 1072 (B_{2u}) = 1672 (B_{1u})$. Par suite de l'anharmonicité des

vibrations réelles, cette bande de combinaison devrait apparaître à un nombre d'ondes un peu inférieur. Il est donc possible d'admettre que cette bande entre en résonance avec la vibration de valence ω (C=O) fondamentale (B_{1u}).

Un important épaulement vers 1673 cm^{-1} (dans CCl_4) a été signalé par *Brown* [21]; *Charney & Becker* [12] proposent de l'attribuer à une bande de combinaison $794 (B_{2g}) + 882 (B_{3u}) = 1676 (B_{1u})$, dans CCl_4 . A l'état solide, la combinaison donnerait $796 + 892 = 1688\text{ cm}^{-1}$, valeur qui nous paraît compatible avec l'expérience.

3.2. *Benzoquinone-1,4 · TiCl₄*. – *Vibration de valence carbonyle*. Le doublet associé à la fonction C=O pour la quinone est absent. En revanche, apparaissent 2 bandes de forte intensité situées à 1630 et 1605 cm^{-1} .

Si nous considérons le composé de stoechiométrie 1:1 comme formé de molécules isolées, un seul des deux groupes carbonyle devrait être complexé, l'autre demeurant libre. La symétrie du composé d'addition ne pouvant être supérieure à C_{2v} , il devrait apparaître deux «bandes carbonyle», dont l'une, peu déplacée, resterait proche de $\omega(\text{C=O})$ tandis que l'autre serait assez nettement abaissée.

Dans cette hypothèse, la bande située à 1605 cm^{-1} correspondrait à la vibration de valence $\omega(\text{C=O} \rightarrow)$ complexé et 1630 cm^{-1} à $\omega(\text{C=O})$ libre. Cette fréquence 1630 , cependant, semble bien trop déplacée pour répondre à cette attribution.

La bande 1630 cm^{-1} pourrait également correspondre à l'épaulement situé à 1634 cm^{-1} dans le spectre de benzoquinone-1,4 solide, épaulement signalé en solution dans CCl_4 par *Charney & Becker* et dont l'origine n'a pas été indiquée dans la littérature. Dans cette hypothèse, nous n'observerions qu'une valeur pour la fréquence carbonyle perturbée (1605 cm^{-1}) et il faudrait en conclure que les deux groupes carbonyle de la quinone ont été attaqués par TiCl_4 .

A l'examen du spectre, nous ne pouvons toutefois écarter l'hypothèse de la correspondance de cette bande 1630 cm^{-1} avec la fréquence carbonyle perturbée $\omega(\text{C=O} \rightarrow)$.

L'attribution exacte de ces deux bandes de très forte intensité paraît donc, pour l'instant, difficile à préciser. Puisqu'il y a certainement un abaissement de fréquence résultant de la complexation, nous pouvons cependant conclure, conformément aux résultats obtenus dans notre Institut lors de nombreuses recherches sur les composés d'addition, qu'il se forme une liaison dative entre l'atome central de l'accepteur électronique (Ti) et un ou deux des atomes d'oxygène des fonctions carbonyle de la quinone, ce que nous tenterons de mieux préciser dans la suite (v. paragraphe 4).

Autres vibrations. Le spectre du complexe indique que l'addition de TiCl_4 a apporté des variations dans l'ensemble du spectre de la benzoquinone-1,4.

Or, un déplacement des fréquences des vibrations fondamentales doit entraîner, si leur attribution proposée est exacte, la disparition de bandes de combinaison de la benzoquinone-1,4. On constate en effet dans le spectre du complexe l'absence des bandes 1718 cm^{-1} , 1682 cm^{-1} et 1342 cm^{-1} de la quinone.

La vibration de valence C=C située à 1595 cm^{-1} dans le spectre de la benzoquinone-1,4 doit être perturbée par l'apparition de la bande de forte intensité 1605 cm^{-1} . Nous l'assignerons à l'épaulement se trouvant à 1587 cm^{-1} .

Nous ne pouvons préciser l'origine des fréquences observées dans le spectre IR. du composé d'addition car nous ne savons pas dans quel sens agissent les perturbations introduites dans le système par l'acide de *Lewis*. Les calculs qui suivent tenteront de répondre à cette question.

3.3. *Benzoquinone-1,4 · TiCl₄ · benzène*. La disparition de la fréquence carbonyle de la benzoquinone-1,4 indique également dans ce complexe l'existence d'une liaison dative. La fréquence carbonyle perturbée peut être, comme précédemment, attribuée soit à la bande de forte intensité 1614 cm⁻¹ soit à celle de forte intensité 1634 cm⁻¹. Le déplacement de la fréquence carbonyle dans ce complexe est légèrement inférieur à celui constaté dans le composé benzoquinone-1,4 · TiCl₄ ce qui, indépendamment des données de l'analyse élémentaire, confirmerait la présence d'une molécule de benzène liée dans le complexe.

Le grand nombre de bandes IR. indique que la symétrie de ce complexe est abaissée par rapport à celle du composé précédent et que ces 2 complexes sont différents.

Le spectre du benzène que nous avons enregistré à l'état liquide (entre deux plaques de BrCs) montre trois bandes de forte intensité dont les attributions sont d'après *Wilson, Decius & Cross* [23]:

1481 cm⁻¹ (1485 à l'état de vapeur): déformation CCH dans le plan,

1034 cm⁻¹ (1037 à l'état de vapeur): vibration de valence C-C;

667 cm⁻¹ (671 à l'état de vapeur): déformation CCH hors du plan.

On constate en effet dans le spectre IR. du complexe la présence de trois bandes qui n'existaient pas dans celui de benzoquinone-1,4 · TiCl₄ et dont les fréquences sont très voisines de celles du benzène: 1476, 1032 et 671 cm⁻¹.

L'épaulement situé à 1592 cm⁻¹ peut être attribué à la vibration de valence C=C de la quinone, mais un massif d'absorption relativement large nous empêche de préciser la part due au benzène dans cette région. Comme pour le composé d'addition précédent, nous ne pouvons donc pas proposer sans données supplémentaires une attribution des autres bandes.

3.4. *Etude de la structure de vibration de benzoquinone-1,4 et de ses composés d'addition à l'aide de modèles*. Pour tenter d'élucider la structure de vibration de benzoquinone-1,4 · TiCl₄ nous avons calculé sur un modèle un peu simplifié les fréquences de vibrations fondamentales dans le plan par la technique GF de *Wilson*.

Si l'on se base sur le nombre des bandes du spectre IR., la symétrie de ce composé ne paraît pas très différente de celle de la quinone elle-même. Nous avons donc d'abord étudié un modèle imitant une chaîne de molécules dans le cristal, soit le groupe benzoquinone-1,4 · 2TiCl₄, conservant la symétrie de la quinone, *D_{2h}* (figure 2). Un modèle benzoquinone-1,4 · TiCl₄ de symétrie plus basse *C_{2v}* et représentant un cristal formé de molécules isolées du composé fait l'objet d'un autre calcul (paragraphe 4).

4. Calcul des fréquences, des constantes de force et de la contribution à l'énergie potentielle de vibration de ces constantes, pour le benzoquinone-1,4 et ses composés d'addition avec TiCl₄.

4.1. *Benzoquinone-1,4*. Nous avons repris tout d'abord, par la méthode FG de *Wilson* [23], le calcul des fréquences de vibration de benzoquinone-1,4, en utilisant les dimensions et les angles de liaison donnés par *Trotter* [24] (groupe ponctuel *D_{2h}*) et les constantes de force proposées par *Deschamps* et coll. [15], à l'exception des constantes de force des déformation C-C-H dans le plan, admises pour une meilleure concordance avec l'expérience égales à 5,09 · 10⁵ dyne/cm, après des calculs préliminaires. Nous n'avons considéré que les vibrations s'effectuant dans le plan de la molécule, soit les représentations irréductibles A_g, B_{1u}, B_{2u} et B_{3g}, les axes de coor-

données cartésiennes ayant été désignés selon la notation recommandée par *Mulliken* [25]. La matrice F des constantes de force F_{kk} et d'interaction F_{kl} est donnée dans le tableau 2.

4.1.1. *Analyse à l'aide des coordonnées internes.* Les coordonnées internes R'_k comprennent les coordonnées de valence R_k , de déformation des angles C-C-C et C-C=C dans le plan D_k , de déformation des angles C-C=C ϕ'_k et des angles C-C-H dans le plan ϕ_k . Les notations utilisées pour les longueurs et angles de liaison et pour ces coordonnées sont données dans la figure 2.

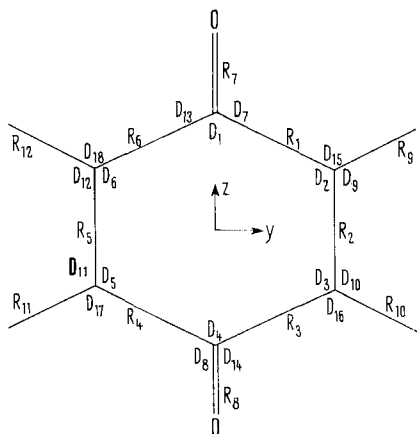


Fig. 2. Notations utilisées pour les longueurs et angles de liaison et pour les coordonnées internes

$$r_7 = r_8 = r(\text{C}=\text{O}) = 1,222 \text{ \AA}$$

$$r_1 = r_3 = r_4 = r_6 = r(\text{C}-\text{C}) = 1,477 \text{ \AA}$$

$$r_2 = r_5 = r(\text{C}=\text{C}) = 1,322 \text{ \AA}$$

$$r_9 = r_{10} = r_{11} = r_{12} = r(\text{C}-\text{H}) = 1,084 \text{ \AA}$$

Coordonnées de déformation des angles:

$$2\alpha = \text{angle C}-\text{C}-\text{C} = 117^\circ 48'$$

$$\beta = \text{angle C}-\text{C}=\text{C} = 121^\circ 6'$$

$$\rho = 1/r(\text{C}-\text{C}) = 0,677 \text{ \AA}^{-1}$$

$$\phi'_1 = \frac{1}{2}(D_{13} - D_7) \quad \phi'_4 = \frac{1}{2}(D_{14} - D_8)$$

$$\phi'_2 = \frac{1}{2}(D_{15} - D_6) \quad \phi'_3 = \frac{1}{2}(D_{10} - D_{16})$$

$$\phi'_5 = \frac{1}{2}(D_{17} - D_{11}) \quad \phi'_6 = \frac{1}{2}(D_{12} - D_{18})$$

Afin que le lecteur puisse mieux se rendre compte de la signification des fréquences calculées vis-à-vis des déplacements intramoléculaires, nous donnons également les valeurs

$$V_{kn} = \sum_l F_{kl} R'_{ln} R'_k / \sum_k \sum_l F_{kl} R'_{ln} R'_k,$$

soit les contributions des coordonnées R'_k à l'énergie potentielle $V_n = \sum_k V_{kn} = 1$ de chaque fréquence ω_n . Le calcul donne 24 valeurs de ω_n , dont trois nulles par suite des redondances [26] suivantes:

$$\text{représentation } A_g : (D_1 + D_4) + (D_2 + D_3 + D_5 + D_6) = 0,$$

$$\text{représentation } B_{1u} : (R_1 - R_3 - R_4 + R_6) \sin \beta + \cos \beta / \rho (D_2 - D_3 - D_5 + D_6) = 0$$

$$\text{représentation } B_{2u} : (R_2 - R_5) + (R_1 + R_3 - R_4 - R_6) \cos \alpha +$$

$$\sin \alpha / \rho (D_2 + D_3 - D_5 - D_6) = 0.$$

Il restera $2N - 3 = 21$ vibrations fondamentales dans le plan de la molécule.

Le tableau 3 donne l'ensemble des valeurs ainsi calculées.

La fréquence 1653 cm^{-1} (B_{1u} , dénommée dans la suite «fréquence carbonyle active en IR.» est due pour 79% de l'énergie potentielle aux déplacements des atomes C et O dans la direction de la valence dépendant des constantes de force intéressant les liaisons C=O, et pour 12% aux déplacements de valence C–C. La contribution des liaisons C=O à la fréquence 1660 cm^{-1} (A_g) est légèrement plus faible, 73%, alors que

 Tableau 4. Représentation A_g : contributions à l'énergie potentielle V_{tn} pour chaque fréquence

S_t	ω_n	3061	1705	1660	1120	770	444	0	ΣV_{tn} n
$S_1 = \frac{1}{2}(R_1 + R_3 + R_4 + R_6)$	0,0014	0,1608	0,0230	0,0252	0,7840	0,0055	–	–	0,9999
$S_2 = 1/\sqrt{2}(R_2 + R_5)$	0,0078	0,3968	0,1830	0,1838	0,0600	0,1684	–	–	0,9998
$S_3 = 1/\sqrt{2}(R_7 + R_8)$	0,0001	0,0910	0,7272	0,0046	0,0587	0,1183	–	–	0,9999
$S_4 = \frac{1}{2}(R_9 + R_{10} + R_{11} + R_{12})$	0,9872	0,0046	0,0028	0,0005	0,0047	0,0001	–	–	0,9999
$S_5 = 1/\sqrt{2}(D_1 + D_4)$	0,0016	0,0974	0,0092	0,0165	0,0445	0,4983	0,3324	–	0,9999
$S_6 = \frac{1}{2}(D_2 + D_3 + D_5 + D_6)$	0,0012	0,0592	0,0031	0,0110	0,0484	0,2093	0,6676	–	0,9998
$S_7 = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$	0,0005	0,1901	0,0516	0,7582	–0,0005	–	–	–	0,9999
ΣV_{tn} t	0,9998	0,9999	0,9999	0,9998	0,9998	0,9999	1,0000	–	6,9991

 Tableau 5. Représentation B_{1u} : contributions à l'énergie potentielle V_{tn} pour chaque fréquence

S_t	ω_n	3059	1653	1344	951	707	0	ΣV_{tn} n
$S_1 = \frac{1}{2}(R_1 - R_3 - R_4 + R_6)$	0,0020	0,1193	0,1361	0,2697	0,2406	0,2322	–	0,9999
$S_3 = 1/\sqrt{2}(R_7 - R_8)$	–	0,7917	0,0497	0,0019	0,1567	–	–	1,0000
$S_4 = \frac{1}{2}(R_9 - R_{10} - R_{11} + R_{12})$	0,9902	–	0,0030	0,0056	0,0010	–	–	0,9998
$S_5 = 1/\sqrt{2}(D_1 - D_4)$	0,0003	0,0786	–0,0015	–0,0073	0,3859	0,5439	–	0,9999
$S_6 = \frac{1}{2}(D_2 - D_3 - D_5 + D_6)$	0,0071	0,0029	0,1011	0,4906	0,1742	0,2238	–	0,9997
$S_7 = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$	0,0003	0,0074	0,7115	0,2394	0,0414	–	–	1,0000
ΣV_{tn} t	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9998	0,9999	–	5,9993

 Tableau 6. Représentation B_{2u} : contributions à l'énergie potentielle V_{tn} pour chaque fréquence

S_t	ω_n	3058,7	1595	1307	1066	402	0	ΣV_{tn} n
$S_1 = \frac{1}{2}(R_1 + R_3 - R_4 - R_6)$	0,0016	0,0775	0,6571	0,0314	0,1457	0,0867	–	1,0000
$S_2 = 1/\sqrt{2}(R_2 - R_5)$	0,0061	0,5631	0,0044	0,2810	0,0288	0,1165	–	0,9999
$S_4 = \frac{1}{2}(R_9 + R_{10} - R_{11} - R_{12})$	0,9896	0,0048	0,0028	0,0024	0,0003	–	–	0,9999
$S_6 = \frac{1}{2}(D_2 + D_3 - D_5 - D_6)$	0,0018	0,0341	0,0619	0,0807	0,0246	0,7967	–	0,9998
$S_7 = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 - \phi_5 + \phi_6)$	0,0005	0,3172	0,1321	0,5503	–0,0002	–	–	0,9999
$S_8 = 1/\sqrt{2}(\phi'_1 - \phi'_4)$	0,0003	0,0032	0,1416	0,0541	0,8007	–	–	0,9999
ΣV_{tn} t	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	–	5,9994

celles des liaisons C=C est de 18% et celle de l'ensemble du noyau aromatique, de 20% environ.

4.1.2. *Analyse à l'aide des coordonnées de symétrie.* Les calculs précédents ne permettent pas de distribuer les fréquences calculées ω_n entre les représentations irréductibles. Il a paru intéressant de reprendre ces calculs en coordonnées de symétrie S_t , par représentation irréductible, les contributions à l'énergie potentielle étant alors celles des R'_k qui sont liés par la symétrie moléculaire. Les tableaux 4, 5, 6 et 7 donnent les nombres d'ondes ω_n ainsi que les contributions V_{tn} , normées à l'unité, des coordonnées S_t :

$$V_{tn} = \sum_u F_{tu} S_{un} S_{tn} / \sum_t \sum_u F_{tu} S_{un} S_{tn} .$$

Tableau 7. Représentation B_{3g} : contributions à l'énergie potentielle V_{tn} pour chaque fréquence

S_t \ ω_n	3061	1397	1221	603	517	$\sum_n V_{tn}$
$S_1 = \frac{1}{2}(R_1 - R_3 + R_4 - R_6)$	0,0022	0,4515	0,1017	0,2190	0,2256	1,0000
$S_4 = \frac{1}{2}(R_8 - R_{10} + R_{11} - R_{12})$	0,9879	0,0090	0,0008	0,0021	—	0,9998
$S_6 = \frac{1}{2}(D_2 - D_3 + D_5 - D_6)$	0,0091	0,2773	0,0478	0,6566	0,0092	1,0000
$S_7 = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_5 + \phi_6)$	0,0002	0,2093	0,7642	0,0064	0,0198	0,9999
$S_8 = 1/\sqrt{2}(\phi'_1 + \phi'_4)$	0,0005	0,0529	0,0853	0,1158	0,7453	0,9998
$\sum_t V_{tn}$	0,9999	1,0000	0,9998	0,9999	0,9999	4,9995

Le tableau 8 résume les résultats obtenus par le calcul et la comparaison avec les spectres IR. et Raman observés.

4.2. *Benzoquinone-1,4 · 2 TiCl₄.* Pour simplifier le modèle du complexe BQ-1,4 · 2TiCl₄, nous avons supposé TiCl₄ réduit au point Ti. Nous situons ces atomes de titane dans le plan de symétrie σ^z et sur l'axe de symétrie C_2^z pour conserver la symétrie D_{2h} selon la remarque faite au paragraphe 3.4 (fig. 3).

Nous avons également utilisé la masse du titane au lieu de la masse de TiCl₄. En effet, Cassimatis [3], lors des calculs des fréquences de vibration effectués sur le donneur CH₃COCl et l'accepteur TiCl₄, a constaté que l'introduction de la masse Ti à la place du groupe TiCl₄ ne modifiait que peu la valeur $\omega(C=O \rightarrow)$.

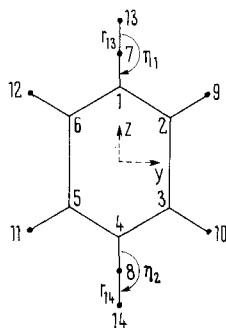


Fig. 3. Modèle simplifié du complexe BQ-1,4 · 2 TiCl₄

Pour les nouvelles longueurs de liaison et constantes de force nous avons adopté les valeurs déjà utilisées par Cassimatis [3], Petitpierre [4] et Weber [5]:

Tableau 8. Nombres d'ondes observés et calculés pour la benzoquinone-1,4
(vibrations situées dans le plan de la molécule)

observé		calculé			Représentation irréductible	Attribution approximative
IR. ce travail	Raman <i>Deschamps et al.</i> [15]	<i>Deschamps et al.</i>	ce travail			
			Coord. internes	Coord. symétrie		
–	3059	3063	3061	3061	A _g	ν_{CH}
–	3059	3062	3061	3061	B _{3g}	ν_{CH}
3063	–	3061	3059	3059	B _{1u}	ν_{CH}
3063	–	3060	3058	3058	B _{2u}	ν_{CH}
–	1690f	1708	1705	1705	A _g	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
–	1667 F	1663	1660	1660	A _g	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
1662 } 1653 }	R.F. –	1657	1653	1653	B _{1u}	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
1595	–	1598	1595	1595	B _{2u}	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
–	1392 m	1400	1397	1397	B _{3g}	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$
1367	–	1359	1344	1344	B _{1u}	β_{CH}
1307	–	1310	1307	1307	B _{2u}	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$
–	1226 e	1226	1222	1221	B _{3g}	β_{CH}
–	1147 F	1127	1120	1120	A _g	β_{CH}
1072	–	1070	1066	1066	B _{2u}	β_{CH}
942	–	949	951	951	B _{1u}	déformation du squelette
–	770 m	772	770	770	A _g	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$
741	–	708	707	707	B _{1u}	déformation du squelette
–	600 f	604	603	603	B _{3g}	déformation du squelette
–	476 e	517	517	517	B _{3g}	$\beta_{\text{C}=\text{O}}$
–	443 F	445	444	444	A _g	déformation du squelette
412	–	402	402	402	B _{2u}	$\beta_{\text{C}=\text{O}}$

R.F.: résonance de *Fermi*

$$r_{13} = r_{14} = r_{\text{O}-\text{Ti}} = 1,90 \text{ \AA},$$

$$\eta_1 = \eta_2 = \text{angle C-O-Ti} = 180^\circ,$$

constante de force de la liaison O-Ti: $2,75 \cdot 10^5$ dyne/cm,constante de force de la vibration de déformation de l'angle C-O-Ti: $0,60 \cdot 10^{-11}$ erg.

Le choix des coordonnées internes est le même que pour la quinone (paragraphe 4.1.1) avec en plus:

coordonnées de valence O-Ti:

$$R'_{13} = R_{13} = \Delta r_{13}; \quad R'_{14} = R_{14} = \Delta r_{14};$$

coordonnées de déformation de l'angle C-O-Ti:

$$R'_{15} = H_1 = \Delta \eta_1, \quad R'_{16} = H_2 = \Delta \eta_2.$$

4.2.1. *Fréquences fondamentales calculées.* Nous faisons varier les constantes de force $F_{7,7} = F_{8,8} = F(\text{C=O})$ de la matrice F du modèle de leur valeur $9,85 \cdot 10^5$ dyne/cm pour benzoquinone-1,4 jusqu'à obtenir un nombre d'ondes proche de celui de la fréquence «carbonyle perturbée» $\omega(\text{C=O} \rightarrow)$ observée pour le composé d'addition; dans le tableau 9, nous ne considérons que la fréquence carbonyle appartenant à la représentation B_{1u} , active en IR.

Tableau 9. *Variation de la fréquence carbonyle perturbée en fonction de la constante de force $F(\text{C=O} \rightarrow)$*

Constante de force $F(\text{C=O} \rightarrow)$	9,15	9,1	9,0	8,8	8,75	(10^5 dyne/cm)
Fréquence carbonyle calculée	1631	1627	1620	1605	1602	(cm^{-1})

Dans le spectre IR. du composé d'addition deux bandes apparaissent, à 1630 et à 1605 cm^{-1} . En ajustant la constante de force d'après 1630 cm^{-1} , $F(\text{C=O} \rightarrow)$ devient égal à $9,15 \cdot 10^5$ dyne/cm; d'après 1605, on obtient $8,8 \cdot 10^5$. Cette variation de $F(\text{C=O})$ n'entraîne que de faibles variations des autres fréquences calculées (tableau 10).

Afin de choisir la constante de force paraissant le mieux convenir au composé d'addition étudié ici, nous avons comparé le résultat de nos calculs avec les résultats obtenus par *Cassimatis* [3] pour les composés acétone $\cdot \text{TiCl}_4$ ($\Delta F(\text{C=O}) = F(\text{C=O} \rightarrow) - F(\text{C=O}) = -1,69 \cdot 10^5$) et chlorure d'acétyle $\cdot \text{TiCl}_4$ ($\Delta F(\text{C=O}) = -2,70 \cdot 10^5$), par *Petitpierre & Susz* [4] pour acide benzoïque $\cdot \text{TiCl}_4$ ($\Delta F(\text{C=O}) = -3,26 \cdot 10^5$) et par *Susz & Weber* [5] pour acétaldéhyde $\cdot \text{TiCl}_4$ ($\Delta F = -2,03 \cdot 10^5$ dyne/cm).

La valeur $9,15 \cdot 10^5$ dyne/cm, pour laquelle ΔF ne vaut que $-0,7 \cdot 10^5$, nous paraît donc par comparaison trop faible et nous adopterons $F(\text{C=O} \rightarrow) = 8,8 \cdot 10^5$ dyne/cm ($\Delta F = -1,5 \cdot 10^5$), ce qui conduit à considérer le nombre d'onde 1605 cm^{-1} comme celui de la fréquence «carbonyle perturbée» active en IR. (B_{1u}).

Les contributions V_{in} de l'énergie potentielle V_n obtenues à l'aide des coordonnées de symétrie ont été calculées mais ne sont pas indiquées ici. De ces calculs proviennent les représentations irréductibles indiquées.

Le tableau 10 donne les nombres d'ondes ω_n calculés à partir de la constante de force $F(\text{C=O} \rightarrow) = 8,8 \cdot 10^5$ dyne/cm, ainsi que les contributions à l'énergie potentielle V_{kn} des coordonnées internes R'_k .

Le tableau 10 indique que pour la fréquence carbonyle antisymétrique (B_{1u}) la contribution des déplacements de valence C=O a augmenté de 6% par rapport à la quinone de départ, tandis que celle des déplacements C=C n'est plus que de 3% et celle de l'ensemble du cycle de 11%. Pour 1605 cm^{-1} , la fréquence carbonyle symétrique (A_g), la contribution C=O est abaissée d'environ 4%, alors que celles des liaisons C-C demeurent pratiquement inchangées.

Pour ce qui concerne les fréquences actives en IR. (B_{1u} et B_{2u}), l'addition de deux molécules d'accepteur A a les effets suivants.

Les fréquences des vibrations de valence C-H (3059 cm^{-1}), de déformation C-H (1347 cm^{-1} et 1069 cm^{-1}), de valence C=C (1595 cm^{-1}) et de valence C-C (951 cm^{-1}) ne sont que très peu perturbées. Pour chacune de ces fréquences, les contributions à l'énergie potentielle ne varient que peu par rapport à celles de la benzoquinone-1,4.

En revanche, la vibration de valence C-C située à 1307 cm^{-1} dans le spectre de la benzoquinone-1,4 subit un déplacement de 21 cm^{-1} vers les plus grands nombres d'onde. Une augmentation de 93 cm^{-1} est à noter pour la fréquence 707 cm^{-1} de la

Tableau 10. Contributions V_{kn} de l'énergie potentielle, normées à l'unité, pour chaque fréquence ω_n de benzoquinone-1,4-2-TiCl₄

ω_n	3.061	3.061	3.059	3.059	1.620	1.620	1.605	1.595	1.402	1.347	1.323	1.230	1.221	1.069	951	803	800	656	618	533	519	377	203	153	30	0	0	$\sum_{n=1}^{\infty} \omega_n$	
ν_1	0,0026	0,0005	0,0005	0,0004	0,0281	0,0281	0,0307	0,0197	0,1156	0,0351	0,0576	0,0172	0,0069	0,0077	0,0688	0,1704	0,0420	0,0238	0,1112	0,0422	0,0448	0,0466	0,0033	0,0115	0,0291	0,0158	0,0291	0,0498	1,0104
ν_2	0,0039	—	—	0,0034	0,2695	0,2695	—	0,2215	—	—	0,0073	—	0,0284	0,4401	—	0,0574	—	—	0,2233	—	0,0119	—	0,0461	—	0,0038	0,0103	0,0025	—	0,3544
ν_3	0,0003	0,0005	0,0005	0,0004	0,0381	0,0381	0,0307	0,0197	0,1156	0,0351	0,0576	0,0172	0,0069	0,0077	0,0688	0,1704	0,0420	0,0238	0,1112	0,0422	0,0448	0,0066	0,0033	0,0002	0,0102	0,0033	0,0033	0,2743	
ν_4	0,0003	0,0005	0,0005	0,0004	0,0281	0,0281	0,0307	0,0197	0,1156	0,0351	0,0576	0,0172	0,0069	0,0077	0,0688	0,1704	0,0420	0,0238	0,1112	0,0422	0,0448	0,0066	0,0033	0,0002	0,0102	0,0033	0,0033	1,0143	
ν_5	0,0039	—	—	0,0034	0,2695	0,2695	—	0,2215	—	—	0,0073	—	0,0284	0,4401	—	0,0574	—	—	0,2233	—	0,0119	—	0,0461	—	0,0038	0,0104	—	0,0029	0,3619
ν_6	0,0003	0,0005	0,0005	0,0004	0,0281	0,0281	0,0307	0,0197	0,1156	0,0351	0,0576	0,0172	0,0069	0,0077	0,0688	0,1704	0,0420	0,0238	0,1112	0,0422	0,0448	0,0066	0,0033	0,0002	0,0102	0,0033	0,0033	0,2753	
ν_7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0247	—	—	0,0021	—	0,0010	0,003	0,0258	—	—	—	—	0,0743	0,0893	—	—	—	—	—	0,3998
ν_8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0247	—	—	0,0021	—	0,0010	0,003	0,0258	—	—	—	—	0,0743	0,0893	—	—	—	—	—	0,3998
ν_9	0,2168	0,2170	0,2176	0,2174	0,0016	0,0002	—	0,0012	0,0023	0,0004	0,0008	0,0001	0,0001	0,0005	0,0014	0,0010	0,0003	0,0004	0,0002	0,0002	0,0001	—	—	—	—	—	—	—	0,9998
ν_{10}	0,2168	0,2170	0,2176	0,2174	0,0016	0,0002	—	0,0012	0,0023	0,0004	0,0008	0,0001	0,0001	0,0005	0,0014	0,0010	0,0003	0,0004	0,0002	0,0002	0,0001	—	—	—	—	—	—	—	0,9998
ν_{11}	0,2168	0,2170	0,2176	0,2174	0,0016	0,0002	—	0,0012	0,0023	0,0004	0,0008	0,0001	0,0001	0,0005	0,0014	0,0010	0,0003	0,0004	0,0002	0,0002	0,0001	—	—	—	—	—	—	—	0,9998
ν_{12}	0,2168	0,2170	0,2176	0,2174	0,0016	0,0002	—	0,0012	0,0023	0,0004	0,0008	0,0001	0,0001	0,0005	0,0014	0,0010	0,0003	0,0004	0,0002	0,0002	0,0001	—	—	—	—	—	—	—	0,9998
ν_{13}	0,0008	—	0,0002	—	0,0354	0,0185	0,0392	—	—	—	—	—	0,0087	—	—	0,0045	0,1573	—	0,536	—	—	0,0419	0,1142	—	—	—	—	—	0,9998
ν_{14}	0,0003	0,0023	0,0027	0,0004	0,0111	0,0007	0,0005	0,0084	0,0690	0,0241	0,0157	0,0079	0,0028	0,0183	0,2101	0,0236	0,0602	0,1176	0,0388	0,0532	0,0022	0,0023	0,0217	0,0040	0,0007	0,0046	0,0287	0,0053	0,8702
ν_{15}	0,0003	0,0023	0,0027	0,0004	0,0111	0,0007	0,0005	0,0084	0,0690	0,0241	0,0157	0,0079	0,0028	0,0183	0,2101	0,0236	0,0602	0,1176	0,0388	0,0532	0,0022	0,0023	0,0217	0,0040	0,0007	0,0046	0,0287	0,0053	0,7924
ν_{16}	0,0003	0,0023	0,0027	0,0004	0,0111	0,0007	0,0005	0,0084	0,0690	0,0241	0,0157	0,0079	0,0028	0,0183	0,2101	0,0236	0,0602	0,1176	0,0388	0,0532	0,0022	0,0023	0,0217	0,0040	0,0007	0,0046	0,0287	0,0053	1,1724
ϕ_1'	—	0,0002	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0259	0,0424	—	0,0254	—	—	—	0,1509	—	0,3244	0,1934	—	—	0,1423	0,2035	—	—	—	0,9997
ϕ_2'	—	0,0002	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0259	0,0424	—	0,0254	—	—	—	0,1509	—	0,3244	0,1934	—	—	0,1423	0,2035	—	—	—	0,9997
ϕ_3	0,0002	—	—	0,0002	0,0522	0,0008	0,0022	0,0191	0,0438	0,1752	0,0218	0,1978	0,1900	0,1420	0,0411	0,0001	0,0001	0,0064	0,0009	0,0009	0,0009	0,0012	0,0004	—	—	—	—	—	0,9998
ϕ_4	0,0002	—	—	0,0002	0,0522	0,0008	0,0022	0,0191	0,0438	0,1752	0,0218	0,1978	0,1900	0,1420	0,0411	0,0001	0,0001	0,0064	0,0009	0,0009	0,0009	0,0012	0,0004	—	—	—	—	—	0,9998
ϕ_5	0,0002	—	—	0,0002	0,0522	0,0008	0,0022	0,0191	0,0438	0,1752	0,0218	0,1978	0,1900	0,1420	0,0411	0,0001	0,0001	0,0064	0,0009	0,0009	0,0009	0,0012	0,0004	—	—	—	—	—	0,9998
ϕ_6	0,0002	—	—	0,0002	0,0522	0,0008	0,0022	0,0191	0,0438	0,1752	0,0218	0,1978	0,1900	0,1420	0,0411	0,0001	0,0001	0,0064	0,0009	0,0009	0,0009	0,0012	0,0004	—	—	—	—	—	0,9998
ν_{13}	—	—	—	—	0,0001	0,0212	0,0198	—	—	—	—	0,0011	—	—	0,0005	0,0759	0,1375	—	0,2040	—	—	0,3371	0,1936	—	—	—	—	—	0,5999
ν_{14}	—	—	—	—	0,0001	0,0212	0,0198	—	—	—	—	0,0011	—	—	0,0005	0,0759	0,1375	—	0,2040	—	—	0,3371	0,1936	—	—	—	—	—	0,5999
ν_{11}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0070	—	—	—	0,0034	—	—	—	0,0574	—	—	—	0,0306	0,1557	—	—	—	—	—	0,9999
ν_{12}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0070	—	—	—	0,0034	—	—	—	0,0574	—	—	—	0,0306	0,1557	—	—	—	—	—	0,9999

benzoquinone-1,4 ainsi que l'apparition d'une forte contribution (27%) des vibrations des liaisons O–Ti.

La fréquence 402 cm^{-1} attribuée aux mouvements de déformation C=O dans le plan pour la benzoquinone-1,4 subit une augmentation de 117 cm^{-1} . Les principales contributions pour cette nouvelle fréquence sont les mouvements de déformation C=O (38%) et des angles C–O–Ti (39%).

On note également l'apparition de 2 fréquences actives en IR.:

l'une, calculée à 367 cm^{-1} , est attribuée aux vibrations de valence des liaisons O–Ti (67% de l'énergie potentielle). Les vibrations des liaisons C=O interviennent également (15%),

l'autre, 80 cm^{-1} , est liée aux mouvements de déformation dans le plan des angles C–O–Ti (57%). Cette fréquence, très basse, se trouve hors de la limite de détection de notre spectrophotomètre.

Dans le tableau 13 nous comparons les fréquences obtenues pour ce modèle à l'aide des coordonnées internes et des coordonnées de symétrie avec celles de la benzoquinone-1,4.

4.3. *Benzoquinone-1,4 · TiCl₄*. Le modèle adopté suppose que l'on a une molécule de benzoquinone-1,4 associée à une seule molécule d'acide de Lewis, la molécule complexe ainsi formée conservant son individualité dans le cristal.

Modèle: dimensions et coordonnées internes. Nous supposons, comme précédemment, que l'acide de Lewis est située dans le plan de symétrie σ^x et sur l'axe z . Nous ne prendrons en considération que la masse du titane seul.

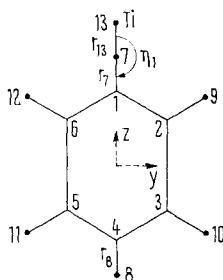


Fig. 4. *Modèle simplifié du complexe BQ-1,4 · TiCl₄*

Les longueurs et angles de liaisons sont les mêmes que pour la benzoquinone-1,4 et nous considérons en plus:

$$r_{13} = r_{\text{O-Ti}} = 1,90 \text{ \AA}, \quad \eta_1 = \text{angle C-O-Ti} = 180^\circ.$$

Par rapport à la benzoquinone-1,4, les nouvelles coordonnées internes qui apparaissent sont:

$$\text{la coordonnée de valence O-Ti} = R'_{13} = R_{13} = \Delta r_{13},$$

$$\text{la coordonnée de déformation de l'angle C-O-Ti} = R'_{14} = H_1 = \Delta \eta_1.$$

La symétrie du modèle adopté est nettement abaissée puisqu'il ne subsiste, comme éléments de symétrie, que l'axe C_2^z , le plan σ^y et le plan σ^x . Le modèle appartient donc au groupe ponctuel C_{2v} .

4.3.1. *Valeurs des fréquences fondamentales calculées.* Du fait de la symétrie C_{2v} du modèle benzoquinone-1,4 · TiCl₄, toutes les vibrations planes sont actives en IR.

Nous aurons donc deux fréquences carbonyle dont l'une correspondra plus précisément au carbonyle lié à l'atome de titane (coordonnée interne R_7), et l'autre, au groupe carbonyle non lié (coordonnée interne R_8).

Dans la matrice F de notre modèle, nous pouvons à nouveau faire varier la constante de force du carbonyle lié au titane, jusqu'à l'obtention de valeurs proches des fréquences expérimentales. Nous supposons que la constante de force du groupe carbonyle non-lié reste toujours égale à $9,85 \cdot 10^5$ dyne/cm.

Nous donnons dans le tableau 11 les fréquences calculées $\omega(\text{C=O})$ pour diverses valeurs de la constante de force $F(\text{C=O} \rightarrow)$. Pour préciser l'origine de ces fréquences nous avons également noté les contributions de la vibration carbonyle liée (R_7) et non-liée (R_8) à l'énergie potentielle totale pour chaque fréquence.

Tableau 11. Variation des 2 fréquences carbonyle en fonction de la constante de force $F(\text{C=O} \rightarrow)$

Constante de force $F(\text{C=O} \rightarrow)$ (10^5 dyne/cm)	Fréquences carbonyle calculées (cm^{-1})	Contributions des variations $R(\text{C=O})$ à l'énergie potentielle		Attributions approximatives des fréquences carbonyle
		R_7 (%)	R_8 (%)	
9,0	1658	2,9	73,5	C=O «non complexé»
	1626	74,2	2,7	C=O «complexé»
8,8	1657,6	1,6	75,0	C=O «non complexé»
	1612	74,0	1,3	C=O «complexé»
8,7	1657,6	1,2	75,4	C=O «non complexé»
	1605	75,1	0,9	C=O «complexé»
5,0	1657	0	76,7	C=O «non complexé»
	1282	54,2	0,9	C=O «complexé»

D'après les contributions des énergies potentielles des 2 groupes carbonyle nous remarquons que nous pouvons classer les 2 fréquences carbonyle actives en IR. de ce modèle en une fréquence C=O «non-complexée» où domine la contribution du C=O libre, et en une fréquence C=O «complexée» où domine la contribution de la liaison R_7 participant à la formation du composé d'addition.

Le tableau 11 indique que la variation de la constante de force n'entraîne qu'un abaissement de la fréquence C=O «non complexée». De ce fait il n'est pas possible de considérer les bandes observées en IR., 1630 cm^{-1} et 1605 cm^{-1} , comme appartenant à cette fréquence carbonyle «non complexée». Il est à noter que la constante de force $5 \cdot 10^5$ dyne/cm que nous avons utilisée dans ce modèle constitue une limite inférieure. En effet, si l'on suppose que l'action d'accepteur de TiCl_4 est suffisamment forte pour qu'il y ait formation d'une simple liaison C–O, la constante de force de cette liaison C–O devrait se situer, d'après *Wilson, Delcius & Cross* [23] de $5,0$ à $5,8 \cdot 10^5$ dyne/cm.

La constante de force $F(\text{C=O} \rightarrow) = 8,7 \cdot 10^5$ dyne/cm (soit $\Delta F(\text{C=O}) = -1,15 \cdot 10^5$ dyne/cm) paraît être la seule vraisemblable pour ce modèle et nous l'avons utilisée pour calculer les fréquences et les contributions V_{kn} (tableau 12).

Les fréquences obtenues pour ce modèle à l'aide des coordonnées internes et des coordonnées de symétrie sont comparées dans le tableau 13 avec celles de la benzoquinone-1,4.

Nous remarquons pour les fréquences suivantes du modèle benzoquinone-1,4 · TiCl₄ diverses variations par rapport au spectre de la quinone:

1701 *cm*⁻¹. Le caractère de double liaison C=C a augmenté de 7% par rapport à celui des doubles liaisons de la benzoquinone-1,4.

802 *cm*⁻¹. La contribution des liaisons C-C proches du C=O «complexé» est supérieure (41%) à celle des autres liaisons C-C (10%); ces liaisons représentaient 78% de l'énergie potentielle dans la fréquence correspondante de la benzoquinone-1,4. La contribution des liaisons O-Ti et C=O (lié au titane) atteint au total 24%.

747 *cm*⁻¹. La contribution des liaisons C-C proches du C=O «non-complexé» est de 40% (24% pour celle des 4 liaisons C-C dans la benzoquinone-1,4).

Tableau 13. Comparaison entre les nombres d'ondes calculés pour les modèles benzoquinone-1,4, benzoquinone-1,4 · 2TiCl₄ et benzoquinone-1,4 · TiCl₄

BQ-1,4 gr. ponctuel <i>D</i> _{2h}	BQ-1,4 · 2TiCl ₄ gr. ponctuel <i>D</i> _{2h}	Représentation irréductible (<i>D</i> _{2h})	BQ-1,4 · TiCl ₄ gr. ponctuel <i>C</i> _{2v}	Représenta- tion irréduc- tible (<i>C</i> _{2v})	Attribution approximi- mative
3061	3061	A _g	3061	A ₁	<i>ν</i> _{CH}
3061	3061	B _{3g}	3061	B ₂	<i>ν</i> _{CH}
3059	3059	B _{1u}	3059	A ₁	<i>ν</i> _{CH}
3058	3059	B _{2u}	3059	B ₂	<i>ν</i> _{CH}
1705	1699	A _g	1701	A ₁	<i>ν</i> _{C=C}
1660	1620	A _g	1657	A ₁	<i>ν</i> _{C=O}
1653	1605	B _{1u}	1605	A ₁	<i>ν</i> _{C=O}
1595	1595	B _{2u}	1595	B ₂	<i>ν</i> _{C=C}
1397	1406	B _{3g}	1402	B ₂	<i>ν</i> _{C-C}
1344	1347	B _{1u}	1345	A ₁	<i>β</i> _{CH}
1307	1328	B _{2u}	1318	B ₂	<i>ν</i> _{C-C}
1222	1230	B _{3g}	1226	B ₂	<i>β</i> _{CH}
1120	1121	A _g	1120	A ₁	<i>β</i> _{CH}
1066	1069	B _{2u}	1068	B ₂	<i>β</i> _{CH}
951	951	B _{1u}	951	A ₁	déformation du squelette
770	803	A _g	802	A ₁	<i>ν</i> _{C-C}
707	800	B _{1u}	747	A ₁	déformation du squelette
603	656	B _{3g}	633	B ₂	déformation du squelette
517	553	B _{3g}	549	B ₂	<i>β</i> _{C=O}
444	618	A _g	542	A ₁	déformation du squelette
402	519	B _{2u}	445	B ₂	<i>β</i> _{C=O}
—	367	B _{1u}	270	A ₁	<i>ν</i> _{O-Ti}
—	208	A _g	—	—	<i>ν</i> _{O-Ti}
—	159	B _{3g}	121	B ₂	<i>β</i> _{C=O-Ti}
—	80	B _{2u}	—	—	<i>β</i> _{C=O-Ti}

633 cm^{-1} . On observe une forte diminution de la contribution des déformations des angles β (50% au lieu de 65%) et des vibrations des liaisons C–C (6% au lieu de 22% dans la benzoquinone-1,4). La contribution des vibrations de déformation C=O a en revanche fortement augmenté (26% au lieu de 11%) alors qu'apparaît celle de l'angle C=O–Ti (15%).

549 cm^{-1} . La contribution des mouvements de déformation des C=O a fortement diminué (32% au lieu de 75% dans la benzoquinone-1,4) au bénéfice des coordonnées de valence C–C (40% dont 28% pour les liaisons C–C proches du C=O lié au titane, au lieu de 22%). La participation prépondérante de la coordonnée de déformation ϕ'_1 nous fait décrire cette fréquence comme due essentiellement au mouvement de déformation du C=O «complexé».

542 cm^{-1} . On constate pour cette fréquence une diminution de la participation des vibrateurs du cycle alors que la vibration de valence O–Ti intervient pour 28% dans l'énergie potentielle.

445 cm^{-1} . La très forte contribution (67%) de la coordonnée de déformation C=O non liée au titane nous permet de décrire cette fréquence comme étant due au mouvement de déformation dans le plan du C=O «non-complexé».

Deux nouvelles fréquences apparaissent dans ce modèle, l'une, 270 cm^{-1} , est attribuée à la vibration de valence O–Ti; l'autre, 121 cm^{-1} , est due essentiellement au mouvement de déformation de l'angle C=O–Ti dans le plan de la molécule.

5. Comparaison du spectre IR. du composé d'addition avec les fréquences calculées pour les deux modèles. – 5.1. *Modèle benzoquinone-1,4 · A*. Le modèle adopté pour la quinone rend compte de manière satisfaisante des vibrations de valence des groupes carbonyle. En fait, la fréquence active en IR. calculée (1653 cm^{-1}) correspond au doublet 1662–1653 dû à la résonance de *Fermi*, et la vibration active dans l'effet *Raman*, calculée à 1660 cm^{-1} , a été signalée à 1667 cm^{-1} .

Tableau 14. *Fréquences nouvelles actives en IR. devant apparaître d'après le modèle benzoquinone-1,4 · TiCl₄*

Comparaison avec le spectre du complexe

Fréquences expérimentales Raman de la benzoquinone-1,4 (cm^{-1})	Déplacement calculé à l'aide du modèle (cm^{-1})	Fréquences nouvelles apparaissant, dans le spectre IR. du complexe, dans la région indiquée
1684 A_g	– 6	vers 1680 cm^{-1} : aucune
1667 A_g	– 3	vers 1665 cm^{-1} : aucune
1392 B_{3g}	+ 5	vers 1400 cm^{-1} : aucune
1211 B_{3g}	+ 4	vers 1210–1220 cm^{-1} : aucune
1147 A_g	0	vers 1150 cm^{-1} : aucune
770 A_g	+ 32	vers 800 cm^{-1} : aucune. La bande 776 cm^{-1} peut être plus vraisemblablement attribuée à une vibration de déformation du squelette
600 B_{3g}	+ 30	vers 620–630 cm^{-1} : aucune
476 B_{3g}	+ 32	vers 500 cm^{-1} : aucune
443 A_g	+ 98	vers 500–540 cm^{-1} : aucune

Dans le composé d'addition, on pourrait supposer que les deux fréquences carbonyle expérimentales correspondent aux nombres d'ondes 1630 et 1605 cm^{-1} . Si l'on se réfère cependant au modèle benzoquinone-1,4 · A de symétrie C_{2v} , l'une des fréquences resterait pratiquement inchangée, vers 1660 cm^{-1} , tandis que l'autre devrait être assez fortement perturbée. La fréquence expérimentale 1630 semble dans ce cas trop déplacée pour correspondre à la fréquence C=O non-complexée.

Nous devrions de plus observer dans le spectre IR. du composé d'addition l'apparition de vibrations situées dans le plan de la molécule (représentations A_1 et B_1 de C_{2v}) qui étaient actives en effet *Raman* seulement dans la quinone. En nous basant sur les spectres *Raman* (voir tableau 8) et sur les résultats des calculs (tableau 13), il est possible de situer au moins approximativement ces vibrations.

Parmi les mouvements hors du plan de la benzoquinone-1,4 actives en *Raman* seule la fréquence 745 cm^{-1} (B_{1g}) devrait correspondre à une vibration inactive en IR. dans le groupe ponctuel C_{2v} (soit la représentation A_2). A l'examen du spectre du complexe, nous ne pensons pas qu'une des bandes puisse lui être attribuée.

Les enseignements que nous pouvons tirer de ce modèle ne paraissent donc pas correspondre aux données du spectre IR. du modèle de composé d'addition adopté.

5.2. *Modèle benzoquinone-1,4 · 2A*. Une seule fréquence carbonyle active (B_{1u}) apparaît en IR., par suite du groupe ponctuel adopté. D'après la discussion du paragraphe 4.2.1, nous lui attribuons le nombre d'ondes 1630 cm^{-1} , ce que confirme l'intensité de cette bande, plus forte que celle de la bande 1605 cm^{-1} .

Pour les vibrations fondamentales calculées d'après ce modèle nous pouvons reprendre les résultats du tableau 13 et ne conserver que les vibrations actives en IR. (représentation B_{1u} et B_{2u}). La différence $\Delta\omega$ entre la fréquence calculée d'après le modèle de benzoquinone-1,4 et la fréquence correspondante du modèle benzoquinone-1,4 · 2TiCl₄ donne le sens (augmentation ou abaissement de la fréquence) et l'ordre de grandeur du déplacement de cette fréquence, que l'on comparera avec les fréquences observées:

Tableau 15. Différences $\Delta\omega$ entre les fréquences calculées et observées

Calculé pour le modèle			Fréquences observées		
benzoquinone-1,4	benzoquinone-1,4 · 2TiCl ₄	$\Delta\omega$	benzoquinone-1,4	benzoquinone-1,4 · TiCl ₄	$\Delta\omega$
3059 B_{2u}	3059	0	3063	3060	- 3
3059 B_{2u}	3059	0	3063	3060	- 3
1653 B_{1u}	1605	- 48	1662 } R.F.	1605	- 57
			1653 }		- 48
1595 B_{2u}	1595	0	1595	1587	- 8
1344 B_{1u}	1347	+ 3	1367	1360	- 7
1307 B_{2u}	1328	+ 21	1313 }	1332	+ 19
			1307 }		+ 25
1066 B_{2v}	1069	+ 3	1084 }	1092	+ 8
			1072 }		+ 20
951 B_{1u}	951	0	942	939	- 3
707 B_{1u}	800	+ 93	741	776	+ 35
402 B_{2u}	519	+ 117	412	474	+ 62
- B_{1u}	367	-	-	392	-

Ce modèle nous permet de proposer une attribution des fréquences du spectre IR. du complexe (tableau 16).

L'épaulement 1561 cm^{-1} et la bande de faible intensité 1260 cm^{-1} ne peuvent correspondre à aucune fréquence fondamentale (dans et hors du plan). Nous les attribuons à des bandes de combinaison sans toutefois pouvoir préciser, le spectre *Raman* du complexe n'ayant pas été enregistré.

Le modèle benzoquinone-1,4 · 2TiCl₄ permet donc de donner une attribution à la majorité des bandes qui apparaissent dans le spectre IR. du complexe. Seule l'origine de la bande située à 1630 cm^{-1} ne peut être expliquée à l'aide de ce modèle.

Pour les raisons exposées au début du paragraphe 3.3, nous n'envisageons pas une modification de ce modèle (*C_{2v}*) pour laquelle 1630 cm^{-1} serait la deuxième fréquence carbonyle perturbée devenant également active en IR. (*A₁*).

Tableau 16. *Attributions des fréquences expérimentales à partir du modèle benzoquinone-1,4 · 2TiCl₄*

Fréquences expérimentales observées dans le complexe	Représentation irréductible	Attribution
(cm^{-1})		
3060	B_{1u} et B_{2u}	vibration de valence des C—H
1630	—	—
1605	B_{1u}	vibration de valence C=O
1587	B_{2u}	vibration de valence C=C
1561	—	bande de combinaison
1360	B_{1u}	déformation plane des C—H
1332	B_{2u}	vibration de valence C—C
1260	—	bande de combinaison
1092	B_{2u}	déformation plane des C—H
939	B_{1u}	déformation du squelette
878	B_{3u}	déformation des C—H hors du plan
776	B_{1u}	déformation du squelette
474	B_{2u}	déformation plane des C=O
392	B_{1u}	vibration de valence O—Ti

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'apparition de cette bande:

1) Le spectre IR. de la benzoquinone-1,4 solide (figure 1) présente un épaulement à 1634 cm^{-1} , qui se retrouve dans celui de la quinone en solution dans CCl₄. *Charney & Becker* [12] attribuent cette bande à une combinaison:

$$745(B_{1g}) + 892(B_{3u}) = 1637(B_{2u}) \quad (\text{état solide, groupe } D_{2h}).$$

Le spectre IR. du complexe indique que la fréquence 892 cm^{-1} (ν_{C-H}) de la benzoquinone-1,4 est abaissée de 14 cm^{-1} , mais le spectre *Raman* n'ayant pas été enregistré, nous ne pouvons situer la combinaison correspondante dans le composé d'addition. Il est cependant possible que cette combinaison subsiste et puisse être attribuée à la bande 1630 cm^{-1} , de forte intensité, du complexe.

2) Une bande de combinaison ou un harmonique pourrait entrer en résonance avec la fréquence carbonyle perturbée (B_{1u}). Cependant, le spectre IR. indique qu'aucune fondamentale du type B_{1u} ne pourrait avoir un harmonique vers $1600\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$,

et les bandes de combinaison qui peuvent éventuellement être formées ne paraissent pas appartenir à cette représentation.

3) L'enregistrement des spectres IR. a été effectué sur des solides. Dans un réseau cristallin contenant deux ou plusieurs molécules dans la maille élémentaire, on ne peut négliger les interactions (ou couplages) qui ont lieu entre les vibrations de ces différentes molécules voisines. Nous avons un exemple de ces interactions dans la benzoquinone-1,4, où les doublets $1313/1307\text{ cm}^{-1}$ (vibration de valence C–C) et $1084/1072\text{ cm}^{-1}$ (déformation plane des C–H) ont été attribués par *Davies & Prichard* [11] à un dédoublement des fondamentales dû au fait que le cristal contient 2 molécules de benzoquinone-1,4 par maille élémentaire. Ce pourrait être également le cas pour les bandes 1630 et 1605 cm^{-1} , où un couplage entre les fondamentales C=O de 2 molécules conduirait au doublet constaté.

4) Au cours de nos calculs nous avons considéré une molécule isolée du complexe, c'est-à-dire que l'énergie potentielle de la molécule était entièrement exprimée en termes de coordonnées internes et la symétrie de cette fonction potentielle était celle de la molécule.

Cependant, dans le complexe à l'état solide les règles de sélection ne sont pas identiques à celles applicables à la molécule isolée; dans un réseau cristallin, on peut étudier les fréquences importantes du spectre en considérant la symétrie de la maille élémentaire [27]. Pour un point (site) de la maille élémentaire situé sur un élément de symétrie, il y a invariance pour diverses opérations de symétrie et le groupe de site ne peut être qu'un sous-groupe du groupe spatial. D'autre part, le centre de gravité d'une molécule symétrique, invariant par rapport aux éléments de symétrie du groupe ponctuel, est normalement sur un site, ce qui implique que le groupe de site peut également être un sous-groupe du groupe ponctuel de la molécule. De cette manière, l'énergie potentielle totale d'un cristal a la symétrie du site considéré, qui peut être inférieure à celle du groupe spatial et à celle du groupe ponctuel de la molécule.

La symétrie (D_{2h}) de la molécule isolée de complexe peut ainsi être abaissée dans le cristal (le groupe ponctuel C_{2v} pourrait dans ce cas être envisagé). Ne connaissant pas le groupe spatial du réseau cristallin du complexe nous ne pouvons calculer la symétrie du site.

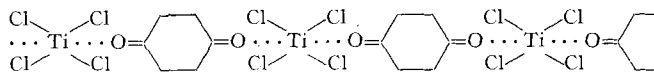
Si nous considérons la fréquence 1630 cm^{-1} observée dans le complexe comme la fréquence carbonyle perturbée correspondant à la fréquence calculée 1620 cm^{-1} du modèle benzoquinone-1,4 · 2TiCl₄ (groupe D_{2h} , représentation A_g), nous constatons que les abaissements calculés et observés de cette fréquence C=O sont très proches:

	benzoquinone-1,4	benzoquinone-1,4 · 2TiCl ₄	$\Delta\omega$ (C=O)
Représentation A_g calculé	1660	1620	– 40
observé	1665	1630	– 35

Dans l'hypothèse d'une symétrie C_{2v} du complexe à l'état solide cette fréquence C=O pourrait appartenir à la représentation A_1 et devenir active en infrarouge; le modèle benzoquinone-1,4 · 2TiCl₄ rendrait alors parfaitement compte de la présence de la bande observée 1630 cm^{-1} qui serait donc attribuée à la vibration carbonyle théoriquement interdite en IR. dans la molécule isolée.

5.3. *Conclusions sur le composé d'addition de la benzoquinone-1,4 et de $TiCl_4$.* La comparaison entre les deux modèles BQ-1,4 · A et BQ-1,4 · 2A et leurs spectres IR. nous incite à conclure que le modèle benzoquinone-1,4 · 2TiCl₄ est le plus vraisemblable.

Comme les dosages prouvent par contre la stoechiométrie 1:1 du complexe, nous devons admettre, pour concilier ces deux résultats, que le complexe se trouve sous une forme polymérisée (benzoquinone-1,4 · TiCl₄)_n dont la structure pourrait être en chaîne, tel que:



Cette forme polymère expliquerait en outre l'insolubilité du complexe dans les solvants polaires utilisés et impliquerait une coordination octaédrique (déformée) très fréquente.

Tableau 17. *Attributions des fréquences expérimentales du complexe benzoquinone-1,4 · TiCl₄ · benzène*

Fréquences observées dans le spectre IR. du complexe (cm ⁻¹)	Attributions proposées
1810	bande de combinaison
1796	bande de combinaison
1740	bande de combinaison
1696	bande de combinaison
1634	-
1614	vibration de valence C=O
1592	vibration de valence C=C
1572	bande de combinaison
1547	bande de combinaison
1476	vibration de valence C—C de la molécule de benzène associée au complexe
1358	déformation plane des C—H
1336	vibration de valence C—C
1319	bande de combinaison
1260	bande de combinaison
1234	déformation plane des C—H
1204	bande de combinaison
1148	déformation plane des C—H
1085	déformation plane des C—H
1032	vibration de valence C—C de la molécule de benzène associée au complexe
941	déformation du squelette
872	déformation des C—H hors du plan
866	
773	
700	déformation du squelette
671	non définie
	déformation hors du plan des C—H de la molécule de benzène associée au complexe
523	déformation des C=O hors du plan
497	déformation plane des C=O
437	déformation plane des C=O
386	vibration de valence O—Ti

6. Complexe benzoquinone-1,4 · TiCl₄ · benzène. – Nous avons attribué à la fréquence carbonyle la bande 1614 cm⁻¹, qui apparaît plus intense dans le spectre IR. de ce complexe que dans celui du composé benzoquinone-1,4 · TiCl₄. Le déplacement de la fréquence C=O →, moins important que dans le complexe précédent, indique que la liaison carbonyle est moins perturbée. La symétrie du complexe, si l'on se base sur le nombre de bandes qui apparaissent dans le spectre IR., est plus basse que celle du composé benzoquinone-1,4 · TiCl₄, mais nous ne pouvons définir son groupe ponctuel. Nous avons cependant tenté de préciser l'origine des bandes observées dans le spectre IR. du complexe, en tenant compte des spectres infrarouges et *Raman* de la benzoquinone-1,4 (tableau 8) et en nous référant au modèle benzoquinone-1,4 · TiCl₄ (tableau 13) susceptible de donner d'utiles indications sur les déplacements des fréquences des vibrations fondamentales. Le tableau 17 indique les attributions que nous proposons.

Les bandes de faible intensité apparaissant à 1810, 1796, 1740, 1696, 1572, 1547, 1319, 1260 et 1204 cm⁻¹ dans le spectre IR. du complexe ne peuvent correspondre à aucune vibration fondamentale de la benzoquinone-1,4 et ont été considérées comme des bandes de combinaison. Le spectre *Raman* du complexe n'ayant pu être enregistré du fait de l'insolubilité de ce composé, nous ne sommes pas en mesure de proposer les combinaisons correspondant à ces bandes.

Les hypothèses formulées au paragraphe 5.2 peuvent également être avancées pour expliquer l'origine de la bande de forte intensité 1634 cm⁻¹ de ce complexe.

Les différences constatées entre le spectre IR. des complexes benzoquinone-1,4 · TiCl₄ et benzoquinone-1,4 · TiCl₄ · benzène indiquent bien qu'il ne s'agit pas de deux composés identiques. Nous devons en effet tenir compte de la remarque faite par *Soumarokova* et coll. [7] au sujet du complexe benzoquinone-1,4 · SnCl₄ · benzène préparé par *Meyer* [8]. Ces auteurs ayant à nouveau isolé, à partir d'une solution benzénique, le complexe entre SnCl₄ et la benzoquinone-1,4, ont trouvé la structure 1:1, et ils supposent que *Meyer*, lors du séchage, n'est pas parvenu à éliminer complètement le solvant. Si tel était le cas dans notre complexe, son spectre IR. devrait résulter de la juxtaposition de celui du benzène et de benzoquinone-1,4 · TiCl₄, et la différence entre les abaissements observés de la fréquence carbonyle dans nos deux composés d'addition ne pourrait être expliquée. Une confirmation de l'existence d'un complexe différent est en outre donnée par l'état physique de ces deux corps.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] XXXIII: *F. Filippini & B. P. Susz*, *Helv.* 54, 1156 (1971).
- [2] *B. P. Susz & P. Chalandon*, *Helv.* 41, 697 et 1332 (1958); *G. P. Rossetti & B. P. Susz*, *Helv.* 47, 289, 299 et 2053 (1964); *J. Goehring, G. P. Rossetti & B. P. Susz*, *Helv.* 46, 2639 (1963); *D. Cassimatis & B. P. Susz*, *Helv.* 43, 852 (1960); 44, 395 (1961); *J. C. Jaccard & B. P. Susz*, *Helv.* 50, 97 (1967); *B. P. Susz*, *Bull. Soc. chim. France* 1965, 2671.
- [3] *D. Cassimatis*, thèse N° 1331, Université de Genève, 1961.
- [4] *B. Petitpierre & B. P. Susz*, *Helv.* 50, 392 (1967).
- [5] *B. P. Susz & R. Weber*, *Helv.* 50, 2226 (1967); 53, 2085 (1970).
- [6] *F. Klages, H. Träger & E. Mühlbauer*, *Chem. Ber.* 92, 1819 (1959).
- [7] *T. N. Soumarokova, Yu. Nevskaya & E. Yarmukhamedova*, *Zhur. Obshchei Khim.* 30, 1705 (1960).
- [8] *K. H. Meyer*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 41, 2568 (1908).
- [9] *E. P. Kohler*, *American Chemical Journal*, 27, No 4, 241 (1902).

- [10] *T. Anno & A. Sadó*, Bull. chem. Soc. Japan *31*, 734 (1958).
 [11] *M. Davies & F. E. Prichard*, Trans. Faraday Soc. *59*, 1248 (1963).
 [12] *E. Charney & E. D. Becker*, J. chem. Physics *42*, 910 (1965).
 [13] *H. Stammreich & T. T. Sans*, J. chem. Physics *42*, 920 (1965).
 [14] *T. Anno*, J. chem. Physics *42*, 923 (1965).
 [15] *J. Deschamps, M. L. Lafore, J. Etchepare & M. Chaillet*, J. Chim. physique Physicochim. biol. *67*, 722 (1970).
 [16] *F. Stenman*, Commentationes physico-mathematicae *34*, 10, 79 (1969).
 [17] *M. L. Josien & J. Dechamps*, J. Chim. physique *52*, 213 (1955).
 [18] *H. Lee & J. K. Wilmschurst*, Austral. J. Chemistry *19*, 1529 (1966).
 [19] *D. J. Cosgrove, D. G. H. Daniels, J. K. Whitehead & J. D. S. Goulden*, J. chem. Soc. *1952*, 4821.
 [20] *J. F. Bagli*, J. physic. Chemistry *65*, 1052 (1961).
 [21] *T. L. Brown*, Spectrochim. Acta *18*, 1065 (1962).
 [22] *E. D. Becker, H. Ziffer & E. Charney*, Spectrochim. Acta *19*, 1871 (1963); *H. Ziffer, E. Charney & E. D. Becker*, J. chem. Physics *42*, 914 (1965).
 [23] *E. B. Wilson Jr., J. C. Decius & P. C. Cross*, «Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibration Spectra», McGraw-Hill Book Co. Inc., New York 1955.
 [24] *J. Trotter*, Acta cryst. *13*, 86 (1960).
 [25] *R. Mulliken*, J. chem. Physics, *23*, 1997 (1955).
 [26] *S. Califano & B. Crawford*, Z. Elektrochemie *64*, 571 (1960).
 [27] *R. S. Halford*, J. chem. Physics *14*, 8 (1946).

146. The Competition between Spin Orbit Coupling and Conjugation in Alkyl Halides and its Repercussion on their Photoelectron Spectra¹⁾

by **F. Brogli** and **E. Heilbronner**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(17. V. 71)

Summary. A crude molecular orbital model for alkyl halides is proposed, which provides a semi-quantitative rationalization for the following experimental observations: (a) In the photoelectron spectra of alkyl halides RX (symmetry C_s) the lone pair band is split into two components, separated by a gap Δ . This gap is equal to the splitting associated with spin-orbit coupling in systems where X lies on a symmetry axis of order $n \geq 3$. (b) The vibrational pattern of the two components indicates substantial conjugation between R and X. (c) Notwithstanding (b), the gap Δ is largely independent of the type of alkyl group R. (d) For strongly conjugating alkyl groups (*e.g.* R = cyclopropyl) the first component of the lone pair band (*i.e.* the one at lower ionization potential) broadens while the one at higher potential sharpens up.

Consider a halide molecule RX (X = halogen atom) in which the bond R-X coincides with an n -fold axis of the system ($n \geq 3$). Photoejection



of an electron e from a π -type "lone pair" orbital of X yields the radical cation RX^+ in a doublet spin state. Because of spin-orbit coupling this 2II term is split into two levels, $^2II_{3/2}$ and $^2II_{1/2}$, which differ in energy by

$$\varepsilon(^2II_{3/2}) - \varepsilon(^2II_{1/2}) = -\zeta(X), \quad (2)$$

¹⁾ Part 25 of 'Applications of Photoelectron Spectroscopy'. Part 24: [1].